

ФИЗИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

УДК. 537.226

ИЗМЕНЕНИЕ УНИПОЛЯРНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА С РОСТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА

**В.В. Осипов^{1,2}, Д.А. Киселев³, С.В. Сенкевич², И.П. Пронин²,
Е.Ю.Каптелов², О.Н. Сергеева⁴, А.А. Богомолов⁴**

¹*Российский государственный педагогический университет им.
А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия*

²*Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС», Москва, Россия*

³*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-
Петербург, Россия*

⁴*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

Показано, что в поликристаллических пленках PZT, состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы, с ростом температуры отжига (кристаллизации фазы перовскита) происходят anomalous изменения микроструктуры и состава, диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрического и пьезоэлектрического откликов, а также естественно униполярного состояния тонкого сегнетоэлектрического слоя.

Ключевые слова: *пирохлор, перовскит, диэлектрическая проницаемость, униполярность, пьезоэлектрический эффект*

1. Введение. Тонкие пленки твердых растворов цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) со структурой перовскита являются базовыми материалами для создания нового поколения устройств микроэлектромеханики [1-6]. Максимальная эффективность физических параметров этих пленок проявляется для составов ($\text{Zr/Ti} = 54/46 \dots 52/48$), соответствующих морфотропной фазовой границе [7-9]. С практической точки зрения наибольшую значимость представляют тонкие слои PZT, в которых в процессе их формирования (без приложения внешнего электрического поля) образуется макроскопическое полярное состояние, сравнимое по значению со спонтанной (остаточной) поляризацией [10-14]. В отечественной литературе такое состояние сегнетоэлектрика принято называть

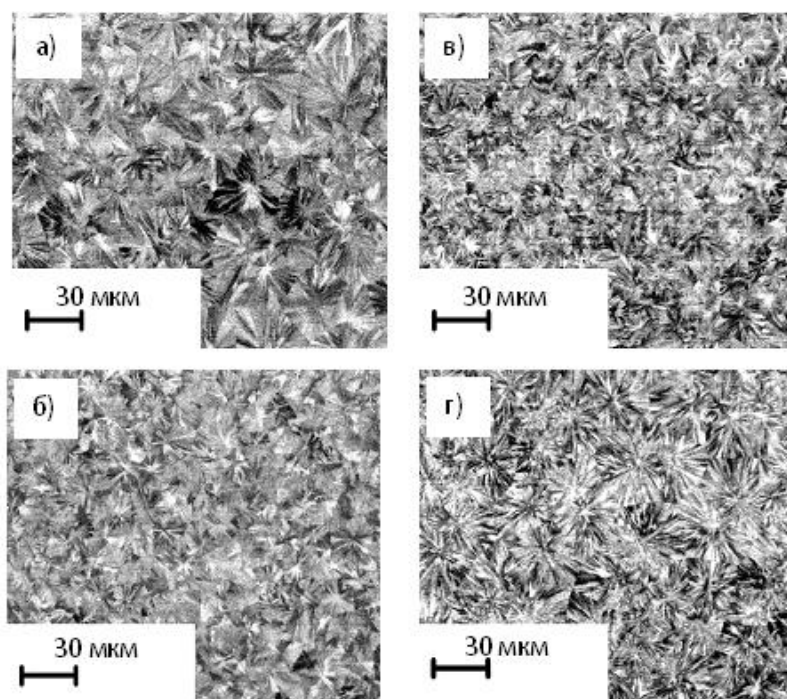
естественно униполярным, а в зарубежной литературе – самополяризованным (self-poled), или самопроизвольной поляризацией (самополяризацией). Исследования показали, что природа возникновения униполярности зависит от многих факторов и может быть следствием неоднородных деформаций (флексозлектрический эффект), действия сжимающих (растягивающих) механических напряжений, несимметричных барьеров Шоттки на нижнем и верхнем интерфейсах сегнетоэлектрического слоя, упорядочения полярных диполей, химического взаимодействия пленки и подложки [10-17]. Дополнительный интерес к изучению самополяризации вызван также расширяющейся географией тонкопленочных сегнетоэлектриков ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, BiFeO_3 , $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3), в которых этот эффект обнаружен авторами [18-20]. Целью настоящей работы являлось изучение униполярности в тонких пленках PZT, состав которых соответствует морфотропной фазовой границе, при варьировании температуры формирования перовскитовой структуры.

2. Объекты и методы исследования. Тонкие пленки PZT формировались методом высокочастотного магнетронного распыления, подробно описанным ранее [21]. Осаждение пленок происходило на «холодную» подложку, температура которой определялась разогревом плазмой и составляла $\approx 150^\circ\text{C}$. Затем пленки отжигались на воздухе в диапазоне температур (535-570) $^\circ\text{C}$ с шагом 5°C . Толщина исследуемых пленок составляла 300 нм. Состав керамической мишени соответствовал соотношению атомов $\text{Zr}/\text{Ti} = 54/46$. В мишень добавлялось 10 мол.% оксида свинца (PbO) для компенсации его потерь в процессе отжига. В качестве подложки использовалась кремниевая (Si) пластина с окисленным слоем кремния (SiO_2) толщиной 300 нм, адгезионным подслоем двуокиси титана (TiO_2) и платиновым (Pt) электродом толщиной 80 нм ($\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$). После высокотемпературного отжига для проведения электрических измерений на пленки наносилась сетка платиновых электродов.

Микроструктура и состав пленок определялись с помощью растрового электронного микроскопа EVO-40 (Zeiss), оснащенного энергодисперсионной приставкой INCA. Диэлектрическая проницаемость, вольт-емкостные характеристики и активное сопротивление пленок определялись измерителем иммитанса E7-20 на частоте 10 кГц (измерительное напряжение – 40 мВ). Для определения пьезоэлектрического отклика использовался динамический метод (режим короткого замыкания), основанный на прямоугольной модуляции лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм (частота модуляции – 16 Гц). Пьезоэлектрический отклик пленок PZT изучался с помощью сканирующей зондовой микроскопии (АСМ) - Интегра Прима (НТ-МДТ). Вертикальная составляющая пьезоэффекта определялась в

контактном режиме приложением на проводящий зонд переменного напряжения амплитудой 5 В и частотой 100 кГц.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение. Согласно данным рентгеноструктурного анализа все изучаемые в работе пленки характеризовались однофазной структурой. Преимущественная ростовая ориентация перовскитовых зерен, поперечный размер которых варьировался в диапазоне (100...200) нм, соответствовала направлению $\langle 110 \rangle$. Микроструктура отожженных пленок представляла собой скопление сферолитовых блоков, размер которых изменялся с ростом температуры отжига ($T_{\text{отж}}$). На рис. 1, а-г приведены микрофотографии поверхности пленок, отожженных при разных температурах.

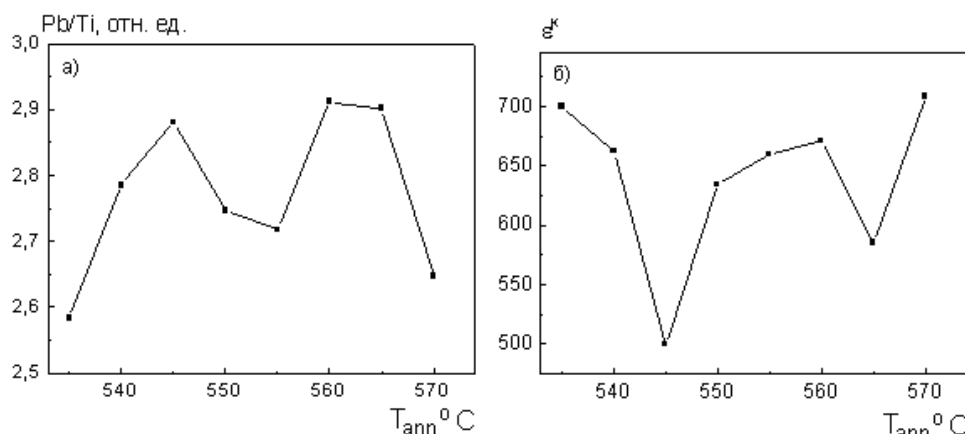


Р и с. 1. Картина РЭМ-микроскопии в режиме обратно отраженных электронов поверхностной структуры фазы перовскита пленок, полученных при температуре отжига $T_{\text{отж}} = 540$ (а), 550 (б), 560 (в), 570 °С (г)

Изменение размера сферолитовых блоков вызвано изменением концентрации центров зародышеобразования фазы перовскита, что, в свою очередь, обусловлено наличием избыточного оксида свинца в сегнетослое.

Элементный состав пленок определялся при энергии зондирующих электронов 12 кэВ. Изменение избыточного оксида

свинца с ростом T_{ann} , представленное в виде соотношения атомов Pb/Ti, характеризовалось немонотонной зависимостью с двумя максимумами (рис. 2, а). Согласно [22] подобное поведение вызвано конкуренцией механизмов формирования фазы перовскита на интерфейсах сегнетоэлектрического слоя и в его объеме. Увеличение избыточного свинца в пленке приводит к локализации оксида свинца, как на интерфейсах пленки, так и в межкристаллитном пространстве.



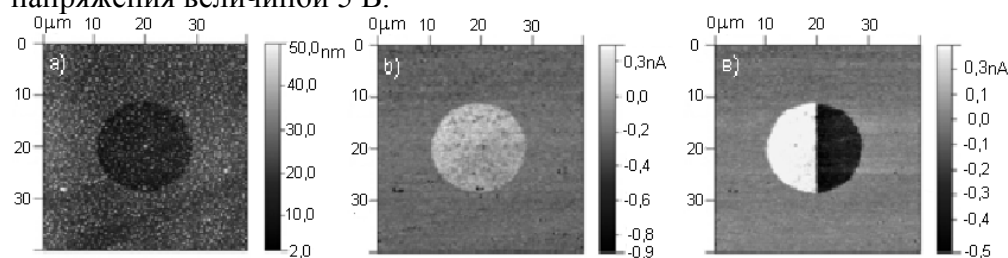
Р и с. 2. Изменения содержания свинца (в виде соотношения атомов Pb/Ti) (а), диэлектрической проницаемости ϵ_k (б) в тонких пленках PZT в зависимости от температуры отжига. Средние значения представленных величин рассчитаны не менее чем для 5-ти рабочих точек

Рост концентрации микро-нановключений PbO, диэлектрическая проницаемость которого равна ≈ 10 , на интерфейсах сегнетослоя, сказывается на уменьшении величины эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} , рис. 2, б. Таким образом, сравнение кривых $\text{Pb/Ti}(T_{\text{ann}})$ и $\epsilon_{\text{eff}}(T_{\text{ann}})$ показывает, что увеличение доли избыточного свинца в пленке сопровождается уменьшением диэлектрической проницаемости и наоборот.

Особенно сильно в исследованном диапазоне температур отжига изменялась униполярность тонких пленок (P_{self}). На АСМ изображении (рис. 3) видно, что в процессе роста отдельных перовскитовых островков круглой формы в низкотемпературной пироклорной матрице при температуре отжига ($T_{\text{ann}} = 530^\circ\text{C}$), (рис. 3, а), возникает отличная от нуля униполярность (рис. 3, б).

Изображение пьезоэлектрического отклика представлено на рис. 3, в в виде черно-белого контраста свободной области пленки, очерченной просканированными левым и правым полуквадратами. Сначала через проводящий зонд прикладывался положительный (+ 25 В) и, затем - отрицательный (- 25 В) относительно нижнего электрода электрический потенциал. Измерение локального

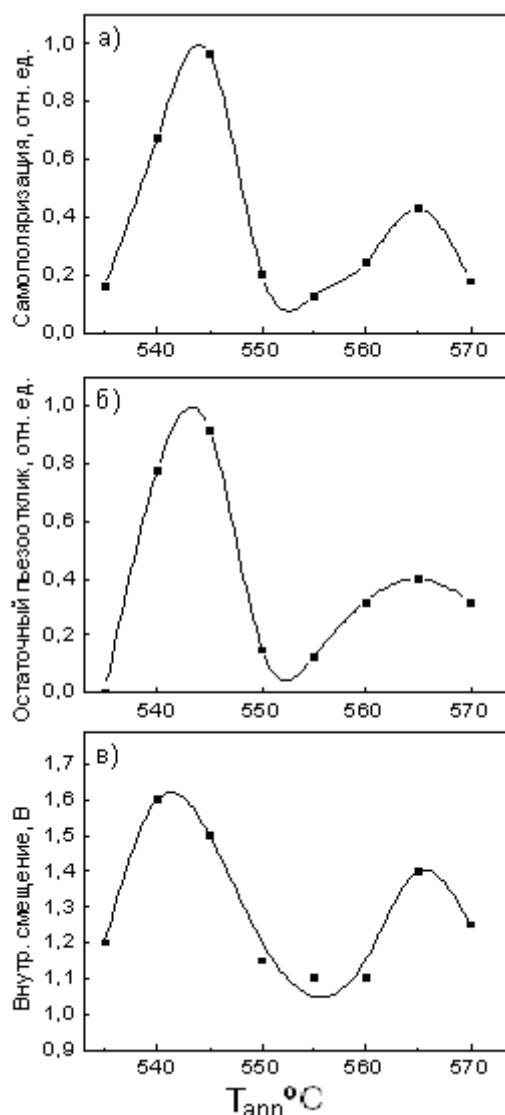
пьезоэффекта проводилось при приложении к зонду переменного напряжения величиной 5 В.



Р и с. 3. АСМ изображения сферолитового островка перовскита в пироклорной матрице а) топография поверхности, б) пьезоэлектрический отклик, в) пьезоэлектрический отклик после приложения электрического поля (+ 25 В – светлая область, - 25 В – темная область)

После воздействия электрического поля на сканированную область пироклорной фазы, окружающей перовскитовый островок, не возникало полярное состояние, поскольку фаза пироклора относится к кубической (неполярной) группе симметрии. Напротив, в области перовскитовой фазы наблюдались отчетливые следы внешнего электрического воздействия в виде остаточной поляризации P_{rem} . Аналогичная процедура приложения поляризирующего электрического поля проводилась на всех образцах, отожженных в диапазоне (535-570) °С.

Измерения пьезоотклика показали, что ориентация вектора самополяризации (униполярности) во всех образцах обращена в сторону нижнего интерфейса структуры. С ростом T_{ann} величина P_{self} (степень униполярности) резко возрастала, в соответствии с увеличением концентрации избыточного свинца (рис. 4, а). Второй максимум на кривой $P_{self}(T_{ann})$ также приходился на второй максимум кривой $Pb/Ti(T_{ann})$. Кривая на рис. 4, б представляет собой изменение полусуммы величин остаточной поляризации $(P_{rem}^- + P_{rem}^+)/2$ с ростом T_{ann} после приложения к пленке отрицательного и положительного потенциалов. Сравнение кривых самополяризации и остаточной поляризации говорит об их практически идентичном поведении и свидетельствует о том, что условия сохранения самополяризации P_{self} и остаточной поляризации P_{rem} в отсутствие верхнего электрода связаны с наличием избыточного оксида свинца в пленках PZT, несмотря на то, что причины возникновения P_{self} и P_{rem} различны.



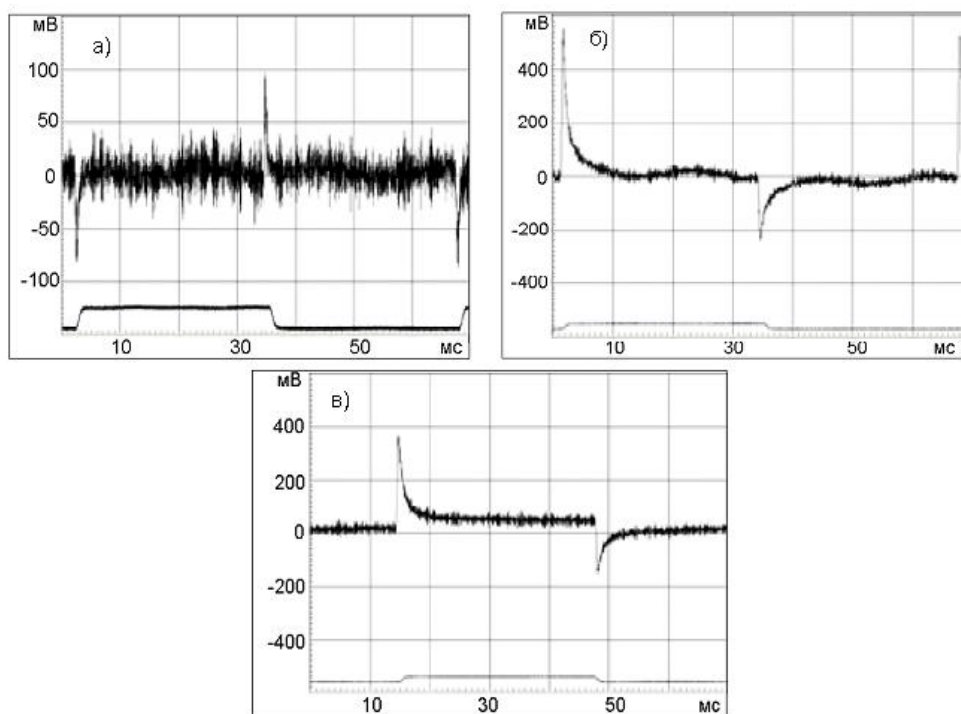
Р и с. 4. Зависимости величин самополяризации (а), остаточного пьезоотклика (б) и внутреннего поля (в) от температуры отжига

Иными словами, можно полагать, что присутствие достаточного количества избыточного свинца в виде его оксида в тонком слое сегнетоэлектрика позволяет эффективно экранировать деполяризующее поле, возникающее в процессе высокотемпературного отжига пленки и последующего её охлаждения ниже температуры Кюри.

Поведение величины внутреннего поля (E_{int}) с ростом T_{ann} , вызванного объемным зарядом, локализованным на нижнем интерфейсе сегнетоэлектрического конденсатора, в целом коррелировало с зависимостями P_{self} и P_{rem} (рис. 4, в). Величины E_{int} определялись из

ассиметрии вольт-фарадных характеристик (C-V) по их смещению вдоль оси абсцисс и варьировались в диапазоне от -1 до -1,6 В и соответствовали вариации внутреннего поля в диапазоне $\approx (30 - 50)$ кВ·см⁻¹. Во всех исследованных образцах C-V кривые были смещены в сторону отрицательных напряжений, означающие ориентацию вектора внутреннего поля в сторону нижнего платинового электрода структуры. Высокие значения униполярности наблюдались лишь в пленках с величиной E_{int} , близкой к максимально наблюдаемому ($E_{int} \approx 50$ кВ·см⁻¹), достаточному для переориентации и выстраивания полярных диполей в направлении этого поля.

Форма электрического отклика на модулированное лазерное (и одновременно тепловое) излучение радикально изменялась с ростом температуры отжига. При низком содержании избыточного оксида свинца фиксировались узкие пики, соответствующие началу и концу воздействия теплового излучения (рис. 5, а). Отрицательный сигнал на переднем фронте электрического отклика означал, что вектор самополяризации P_{self} (в полном соответствии с направлением внутреннего поля E_{int}) ориентирован в направлении нижнего электрода, в соответствии с данными пьезоэлектрического отклика (рис. 3). В этой связи можно интерпретировать такого рода сигнал как пьезоэлектрический. Подобный характер электрического отклика наблюдался при температурах отжига 535, 555 и 570 °С и в целом соответствовал составу тонкой пленки с пониженным содержанием оксида свинца. В остальных образцах, с ростом содержания PbO фиксировался сигнал большей амплитуды противоположной полярности в сравнении с амплитудой сохраняющегося пьезоэлектрического отклика (рис. 5, б). Этот сигнал ассоциируется с дифференциальным нестационарным фотоэлектрическим откликом (фототоком) [23]. Появление фототока вызвано увеличением в тонком слое сегнетоэлектрика PZT включений оксида свинца, который является полупроводником с шириной запрещенной зоны $\approx 1,7$ эВ. Дифференциация фотосигнала вызвана квазислоистой структурой сегнетослоя, когда в плоском тонкопленочном конденсаторе слои сегнетоэлектрика (диэлектрика) и оксида свинца (полупроводника) расположены последовательно по толщине. При температурах 560 и 565 °С форма электрического отклика видоизменялась: на диаграмме, на фоне дифференциального фотоотклика, наблюдался сигнал в виде «полки» (рис. 5, в).



Р и с. 5. Осциллограммы электрических откликов на лазерное излучение для тонких пленок PZT, отожженных при 555 (а), 540 (б) и 565 °С (в)

Её появление может быть вызвано образованием сквозных наноканалов PbO, локализованных в межкристаллитном пространстве сегнетослоя. Необходимо подчеркнуть, что фотоэлектрические явления в исследованных образцах наблюдались только при наличии встроенного поля.

4. Заключение. Показано, что в субмикронных пленках PZT, отожженных в диапазоне (535-570)°C, необычные изменения диэлектрической проницаемости, проводимости на переменном токе, пьезоэлектрического отклика, электрического отклика на лазерное излучение определяются вариациями избыточного оксида свинца в исследованном диапазоне температур отжига. Внутреннее поле и естественная униполярность фиксировались во всех исследованных образцах, однако величина униполярности радикально изменялась, достигая максимальных значений, только при высоких значениях внутреннего поля (выше $50 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$), в соответствии с изменениями концентрации избыточного оксида свинца в пленках. Предполагается, что сохранение униполярного состояния в тонких пленках PZT определяется возможностями по экранированию деполяризующего

поля, связанными с образованием проводящих наноканалов оксида свинца в межкристаллитном перовскитовом пространстве сегнетослоя при достаточной концентрации PbO. Наличие таких проводящих каналов, вкупе с наличием внутреннего поля, самопроизвольной поляризации и соответствующего ей пьезоэлектрического отклика, проводят к возникновению аномальных фотоэлектрических эффектов в тонких сегнетоэлектрических пленках.

Список литературы

1. Paz de Araujo C.A., Taylor G. Integrated Ferroelectrics. // Ferroelectrics. 1991. V.116. P. 215-228.
2. Polla D.L. Microelectromechanical systems based ferroelectric thin films. // Microelectronic Engineering. 1995. V. 29. P. 51-58.
3. Whatmore R.W. Ferroelectrics, microsystems and nanotechnology. // Ferroelectrics. 1999. V. 225. P. 179-192.
4. Muralt P. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films. // Reports on Progress in Physics. 2001. V. 64. P. 1339-1388.
5. Eerenstein, W., Mathur N.D., Scott J.F. Multiferroic and magnetoelectric materials. // Nature. 2006. V. 442. P. 759-765.
6. Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J., Morkoç H., Lee H., Kang Y.-S. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films. // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2007. V. 32. P. 111-202.
7. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир. 1974. 288 с.
8. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gonzalo J.A., Cross L.E., Park S.-E. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. // Appl. Phys. Lett 1999. V.74. P. 2059-2061.
9. Noheda B., Wu L., Zhu Y. Low-temperature superlattice in monoclinic $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. 060103(R).
10. Sviridov E., Sem I., Alyoshin V., Biryukov S., Dudkevich V. Ferroelectric film self-polarization. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1995. V. 361. P. 141-146.
11. Bruchhaus R., Pitzer D., Primig R., Wersing W., Xu Y.-Q. Deposition of self-polarized PZT films by planar multi-target sputtering // Integrated Ferroelectrics. 1997. V.14. P.141-149.
12. Kholkin A.L., Brooks K.G., Taylor D.V., Hiboux S., Setter N. Self-polarization effect in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films // Integrated Ferroelectrics. 1998. V. 22. P. 525-533.
13. Afanasjev V.P., Petrov A.A., Pronin I.P., Tarakanov E.A., Pankrashkin A.V., Kaptelev E.Yu. and Graul J. Polarization and self-polarization in PZT thin films. // J.Phys.: Condensed Matter. 2001, iss.13. P. 8755-63.
14. Афанасьев В.П., Пронин И.П., Холкин А.Л. Механизмы

- возникновения и релаксации самопроизвольной поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках. // ФТТ. 2006. Т. 48, вып. 6. С.1143-1146.
15. Watts B.E. Chemical segregation and self polarisation in ferroelectrics. // *Processing and Application of Ceramics*. 2009. V. 3, iss. 1-2. P. 97-101.
 16. Lima E.C., Araujo E.B., Bdikin I.K., Kholkin A.L. The self-polarization effect in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ thin films with no preferential orientation // *Mat. Res. Bull.* 2012. V. 47, iss.11. P. 3548-3551.
 17. Chen J.-P., Luo Y., Ou X., Yuan G.-L., Wang Y.-P., Yang Y., Yin J.-A., Liu Z.-G. Upward ferroelectric self-polarization induced by compressive epitaxial strain in (001) BaTiO_3 films // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. 204105 (5 pages).
 18. Chen X.-M., Zou Y.-H., Yuan G.-L., Zeng M., Liu J.-M., Yin J., Liu Z.-G. Temperature gradient introduced ferroelectric self-poling in BiFeO_3 ceramics. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96, iss.12. P. 3788–3792
 19. Bousquet M., Duclere J.-R., Champeaux C., Boule A., Marchet P., Catherinot A., Wu A., Vilarinho P. M., Deputier S., Guilloux-Viry M., Crunteanu A., Gautier B., Albertini D., Bachele C. Macroscopic and nanoscale electrical properties of pulsed laser deposited (100) epitaxial lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. 034102 (12 pages).
 20. Algueró M., Stewart M., Cain M.G., Ramos P., Ricote J., Calzada M.L. Properties of morphotropic phase boundary $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ films with submicrometre range thickness on Si-based substrates // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. 205401 (7 pages).
 21. Афанасьев В.П., Богачев С.В., Зайцева Н.В., Каптелов Е.Ю., Крамар Г.П., Петров А.А., Пронин И.П. Влияние условий формирования тонкопленочной системы диэлектрическая подложка - платина - титанат-цирконат свинца на структуру, состав и свойства пленок цирконата-титаната свинца. // *ЖТФ*. 1996. Т. 66, вып. 6. С. 160-169.
 22. Пронин В.П., Сенкевич С.В., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П. Аномальные потери свинца в тонких пленках PZT в процессе кристаллизации фазы перовскита // *ФТТ*. 2013. Т. 55, вып. 1. С. 92-94.
 23. Сенкевич С.В., Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сергеева О.Н., Ильин Н.А., Пронин В.П. Влияние оксида свинца на диэлектрические характеристики гетерогенных пленок $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3 + \text{PbO}$, полученных двухстадийным способом. // *ПЖТФ*. 2013. Т. 39, № 9. С. 86-94.

CHANGE OF THE UNIPOLARITY OF LEAD ZIRCONATE-TITANATE THIN FILMS WITH THE INCREASE OF ANNEALING TEMPERATURE

**V.V. Osipov^{1,2}, D.F. Kiselev³, S.V. Senkevich², I.P. Pronin²,
E.Yu. Kaptelov², O.N. Sergeeva⁴, A.A. Bogomolov⁴**

¹*Herzen State Pedagogical University of Russia,
191186 St. Petersburg, Russia*

²*National University of Science and Technology "MISIS"
119049 Moscow, Russia*

³*Ioffe Physical-Technical Institute, St. Petersburg, 194021, Russia*

⁴*Tver State University, 170100 Tver, Russia*

It is shown that anomalous changes of the microstructure and composition, dielectric permittivity, pyroelectric and piezoelectric responses, and natural unipolar state of thin ferroelectric layer occur with the increase of the temperature (crystallization of perovskite phase) in polycrystalline PZT films with a composition corresponding to the region of morphotropic phase boundary.

Keywords: *pyrochlore, perovskite, dielectric permittivity, unipolarity, pyroelectric effect*

Об авторах:

ОСИПОВ Валентин Владимирович - аспирант РГПУ им.Герцена, Санкт-Петербург.

КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович - старший научный сотрудник Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», г. Москва.

СЕНКЕВИЧ Станислав Викторович – научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г.Санкт-Петербург.

ПРОНИН Игорь Петрович – старший научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г.Санкт-Петербург.

КАПТЕЛОВ Евгений Юрьевич - старший научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г.Санкт-Петербург.

СЕРГЕЕВА Ольга Николаевна - вед инженер физико-технического факультета ТвГУ, г.Тверь.

БОГОМОЛОВ Алексей Алексеевич – профессор физико-технического факультета ТвГУ, г.Тверь.